

German Patent Open to Inspection No. 1 193 504

Filed: 24th April 1964

Open to Inspection: 26th May 1965

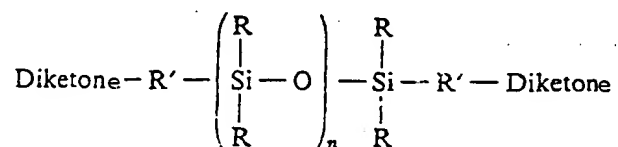
Inventors: Horst E. Klotz and Herbert Kuckertz

Company filing: Bundesrepublik Deutschland represented by the Federal Minister
for Defense.

Title: Process for Preparing Polysyloxanes with Diketone End-Groups

Description.

The objective of the invention is a process for preparing low molecular weight polysyloxanes whose end-groups are substituted by β -diketone groups. Such compounds, which can be represented by the general formula:



were unknown until now.

Simple organo - β - diketones are stable when the silyl radical is separated from a ketone group by at least two atoms of carbon. Such diketones were prepared by reacting β -silyl ketones with carboxylic acid esters or ketones in the manner of a Claisen condensation (see Sommer, Pioch, J. Amer. Chem. Soc. 76, page 1606 [1954], as well as USA patent specification 2 634 282). These methods, however, cannot be carried over to the preparation of polysiloxanes with diketone end groups since, in such a case, the breaking of siloxane bonds occurs. Silylized β -ketone carboxylic acid esters were prepared by the condensation of β -ketocarboxylic acid esters with halogen

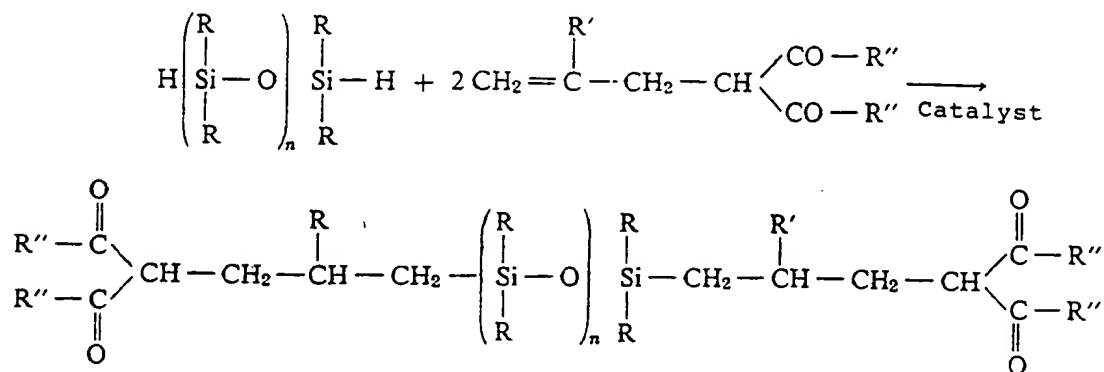
BEST AVAILABLE COPY

silanes (see USA patent specification 2 775 605), or with halogen allyl silanes (see Andrianov, Lesnov, Mindlin, *Ber. Akad. Wiss. USSR*, **94**, 237, [1954]).

However, one cannot carry out an analogous condensation with α,ω -diketones. In the latter case, either an enol silanolate is produced or the siloxane bond is split.

However, it has now been found possible to prepare polysiloxanes with diketone end groups by reacting an α,ω -dihydrogen polyorganosiloxane with at least two moles of an α -allyl- β -diketone in the presence of a platinum catalyst.

In such a case, the reaction runs in the sense of an addition of the allyl group to the SiH-end groups of the polysiloxane in accordance with:



Here, n denotes a number which can range from 1 to 10, and R is an alkyl or phenyl radical. Such α,ω -dihydrogen polyorganosiloxanes can be prepared by known methods, namely by the reduction of α,ω -dihalogen polyorganosiloxanes. The α -allyl diketones are readily accessible by C-allylation of β -diketones. Within the concept allylketones also fall derivatives allylated at the double bond as, for example, methallyl diketones or ethallyl-diketones. The R'' groups can be either the same or different hydrocarbon

radicals. Examples of highly accessible α -allyl- β -diketones are: 4,4-diacetylbutene-1, 4,4-diacetyl-2-methylbutene-1, 4,4-dibenzoylbutene-1, 4-acetyl-4-benzoylbutene-1. Suitable as catalysts are platinum or platinum compounds, particularly platinum hydrochloric acid.

The two components, dihydrogen siloxane and allyldiketone are used in the molar ratio 1 : 2 to 1 : 3. The reaction can be carried out in inert solvents, among which diethyl ether is especially suitable, or in an autoclave. The catalyst is used in the amount of about 0.01 to 1 molar percent. In ethereal solution, the reaction sets in at room temperature. Preferably, the reaction is accelerated with the application of heat. Since, under these conditions, the reaction proceeds quantitatively, evaporation of the solution is sufficient for many purposes in carrying out the process. If it is desired to obtain a product which is free of platinum, the said product can be purified by distillation.

Due to the fact that the silicon atom is separated from the carbonyl groups by 4 carbon atoms, the polysiloxane-bis-diketones obtained in accordance with the invention are stable with respect to hydrolysis and with respect to decomposition on being heated to about 250 °C. They enter into the common reactions of β -diketones and consequently are suitable as intermediate products for the synthesis of other difunctional polysiloxanes as well as for the preparation of macromolecular substances which contain polysiloxane units. In addition, they are suitable for improving the adhesion of silicone lacquers to metallic surfaces, whether as a result of being used for pre-treating the surface or as a lacquer additive.

Example 1

Added drop by drop over a period of 3 hours to a mixture consisting

of 13.4 g tetramethyl dihydrogen disiloxane, 20 ml of ether and 125 mg of platinum carbon catalyst, were 28-g-of allylacetylacetone-dissolved in 260 ml of ether. Next, the reaction mixture was heated while being stirred with refluxing, the catalyst was filtered off and the solvent was evaporated. The 31.2 g of yellow liquid remaining is almost the pure compound, 1,1,2,2-tetramethyl-1,2-bis-(4-diacetyldibutyl)-disiloxane. It can be further purified by distillation. Boiling point₁₀₋₁ 168 to 170 °C. $n_D^{20} = 1.4624$.

Analysis for $C_{17}H_{33}O_5Si$:

Found: Si 14.2 %

Calculated: Si 13.5 %.

Example 2

The solution of 10.05 g of 1,3-dihydrogen tetramethyl disiloxane in 50 ml of ether was treated with 25 mg of $H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$. Added drop by drop over a period of 3 hours to this solution were 39.5 g of allylbenzoylmethane in 350 ml of ether. During this addition and for a further period of 75 hours the reaction mixture was continued to be heated with refluxing. Next, the solution was concentrated and the residue was freed from the remaining solvent in a water jet pump vacuum. There remained 50.0 g, theoretical 49.6 g, of a yellow oil which had the faint aroma of ether.

Analysis for $C_{40}O_5Si_2$:

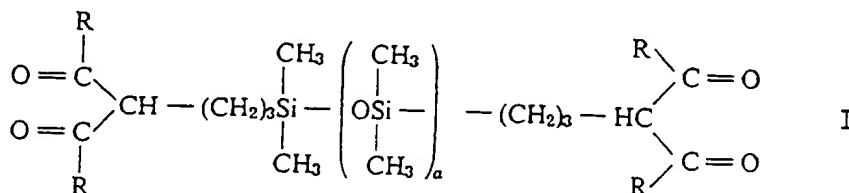
Found: C 72.2 %, H 7.04 %, Si 7.89 %,

Calculated: C 72.5 %, H 6.84 %, Si 8.45 %.

Examples 3 to 7.

After the addition of 2 ml of a 0.01 molar solution of $H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$ solution in isopropanol, the corresponding α,ω -dihydrogen siloxane was heated to 160 °C with allylacetylacetone in the molar ratio of 1 : 2

(specifically about 0.1 or 0.2 moles) for 20 hours in a V2A autoclave pressurized to 30 atmospheres of nitrogen. By fractionated distillation, bis- β -diketonesiloxanes I were obtained as yellow liquids. These are listed below in Table 1.



Properties of bis- β -diketonesiloxanes I

Compound I with		Boiling point Kp. 10 ⁻³ Torr	n_D^{20}	Yield %	Empirical formula	Analyses *)			
a =	R =					MG	% C	% H	% Si
1	CH ₃	178 to 180,5	1,4612	42,2**)	C ₂₀ H ₃₈ O ₅ Si ₂	—	—	—	—
2	CH ₃	188 to 190,5	1,4559	49,4**)	C ₂₂ H ₄₄ O ₅ Si ₃	490 (488)	53,0 (54,0)	9,0 (9,0)	18,0 (17,2)
4	CH ₃	193 to 194	1,4433	43,2**)	C ₂₆ H ₅₆ O ₈ Si ₅	585 (636)	44,8 (49,1)	8,14 (8,8)	22,9 (22,0)
5	CH ₃	206 to 209	1,4388	38,3**)	C ₂₈ H ₆₂ O ₉ Si ₆	—	—	—	—
1	C ₆ H ₅	Not distillable		100***)	C ₄₀ H ₄₆ O ₅ Si ₂	455 (662)	70,6 (72,5)	6,80 (6,84)	9,08 (8,45)

* Calculated values (). ** After fractionated distillation. *** As residue

Patent Claim.

We claim:

A method for preparing polysiloxanes with diketone end groups, characterized in that an α,ω -dihydrogen polyorganosiloxane is reacted with at least 2 moles of an α -allyl- β -diketone in the presence of a platinum catalyst.

Translated by A. and R. Taylor.



AUSLEGESCHRIFT

1 193 504

M. C. 12

C 08 g

Deutsche Kl.: 12 o - 26/03

Nummer: 1 193 504

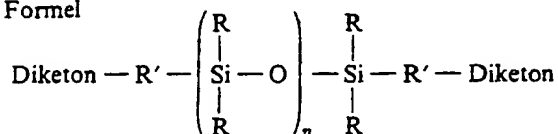
Aktenzeichen: B 76502 IV b/12 o

Anmeldetag: 24. April 1964

Auslegetag: 26. Mai 1965

1

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Polysiloxanen, deren Endgruppen durch β -Diketongruppen substituiert sind. Solche Verbindungen, die durch die allgemeine Formel



wiedergegeben werden können, waren bisher nicht bekannt.

Einfache Organosilyl- β -diketone sind beständig, wenn der Silylrest von einer Ketongruppe durch mindestens 2 Kohlenstoffatome getrennt ist. Solche wurden hergestellt durch Umsetzung von β -Silylketonen mit Carbonsäureestern oder Ketonen nach Art einer Claisenkondensation; (vgl. Sommer, Ploch, J. Amer. chem. Soc., 76, S. 1606 [1954], sowie USA.-Patentschrift 2 634 282). Diese Methode läßt sich jedoch nicht auf die Herstellung von Polysiloxanen mit Diketoneendgruppen übertragen, da hierbei Spaltung von Siloxanbindungen eintritt. Silylierte β -Ketoncarbonsäureester wurden durch Kondensation von β -Ketocarbonsäureestern mit Halogensilanen (vgl. USA.-Patentschrift 2 775 605), oder mit Halogenalkylsilanen (vgl. Andrianov, Lesnov, Mindlin, Ber. Akad. Wiss. USSR, 94, S. 237 [1954]) hergestellt. Eine analoge Kondensation

Verfahren zur Herstellung von Polysiloxanen mit endständigen Diketongruppen

Anmelder:

Bundesrepublik Deutschland,
vertreten durch den Bundesminister der
Verteidigung, Bonn

Als Erfinder benannt:

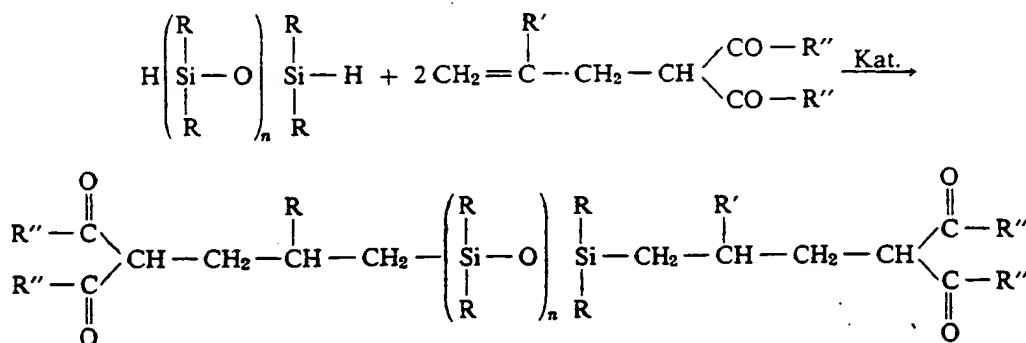
Horst E. Klotz, Hameln/Weser;
Dr. Herbert Kuckertz, Würselen

2

sation läßt sich jedoch mit β -Diketonen nicht durchführen. Es entstehen hierbei entweder Enolsilanolate, oder es tritt ebenfalls eine Spaltung der Siloxanbindung ein.

Es wurde nun gefunden, daß Polysiloxane mit endständigen Diketongruppen dadurch hergestellt werden können, daß man ein α,ω -Dihydrogenpolyorganosiloxan mit mindestens 2 Mol eines α -Allyl- β -diketons in Gegenwart eines Platinkatalysators umsetzt.

Die Reaktion verläuft dabei im Sinne einer Addition der Allylgruppe an die SiH-Endgruppen des Polysiloxans gemäß:



Hierbei bedeutet n eine Zahl von 1 bis 10 und R einen Alkyl- oder Phenylrest. Solche α,ω -Dihydrogenpolyorganosiloxane lassen sich nach bekannten Methoden, z. B. durch Reduktion von α,ω -Dihalogenpolyorganosiloxanen, herstellen. Die α -Allyldiketone sind durch C-Allylierung von β -Diketonen gut zugänglich. Unter den Begriff Allyldiketone fallen auch die an der Doppelbindung alkylierten Derivate,

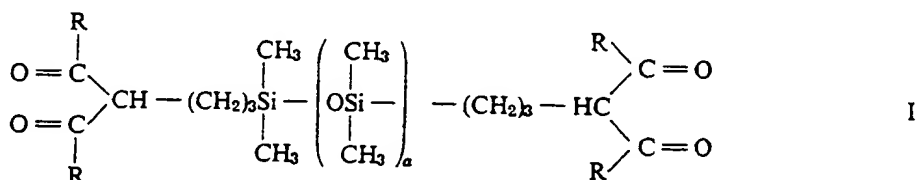
z. B. Methallyldiketone oder Äthallyldiketone. Die Gruppen R'' können gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste sein. Beispiele für gut zugängliche α -Allyl- β -diketone sind: 4,4-Diacetylbuten-1, 4,4-Diacetyl-2-methylbuten-1, 4,4-Dibenzoylbuten-1, 4-Acetyl-4-benzoylbuten-1. Als Katalysator eignen sich Platin oder Platinverbindungen, ganz besonders Platinchlorwasserstoffsäure.

Die beiden Komponenten Dihydrogensiloxan und Allyldiketon werden im Molverhältnis 1 : 2 bis 1 : 3 eingesetzt. Entweder führt man die Reaktion in inerten Lösungsmitteln aus, besonders gut eignet sich Diäthyläther, oder im Autoklav. Der Katalysator wird in Mengen von etwa 0,01 bis 1 Molprozent eingesetzt. In ätherischer Lösung setzt die Reaktion bei Raumtemperatur ein, wird jedoch zweckmäßigerweise durch Erwärmen beschleunigt. Da die Reaktion unter diesen Umständen quantitativ abläuft, genügt zur Aufarbeitung für viele Zwecke das Eindampfen der Lösung. Will man das Produkt frei von Platin erhalten, kann man es durch Destillation reinigen.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Polysiloxan-bis-diketone sind auf Grund der Tatsache, daß das Siliciumatom von den Carbonylgruppen durch 4 Kohlenstoffatome getrennt ist, stabil gegen Hydrolyse und Zersetzung beim Erhitzen bis etwa 250°C. Sie gehen die üblichen Reaktionen der β -Diketone ein und eignen sich daher als Zwischenprodukte für die Synthese anderer difunktioneller Polysiloxane sowie zur Herstellung von makromolekularen Substanzen, die Polysiloxaneinheiten enthalten. Außerdem eignen sie sich zur Verbesserung der Haftung von Siliconlacken auf Metalloberflächen, sei es im Sinne einer Vorbehandlung der Oberfläche oder als Lackzusatz.

Beispiel 1

Zu 13,4 g Tetramethyldihydrogendisiloxan, 20 ml Ather und 125 mg Platin-Kohle-Katalysator wurden innerhalb 3 Stunden 28 g Allylacetylaceton, gelöst in 260 ml Ather, getropft. Hiernach wurde das Reaktionsgemisch noch 24 Stunden unter Rühren unter Rückfluß erhitzt, der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel abgedampft. Die verbleibende gelbliche Flüssigkeit, 31,2 g, ist die nahezu reine Verbind-



Eigenschaften der Bis- β -diketonsiloxane I

Verbindung I mit $a =$	R =	Kp. 10 ⁻³ Torr	n_D^{20}	Ausbeute %	Summenformel	Analyse*)			
						MG	% C	% H	% Si
1	CH ₃	178 bis 180,5	1,4612	42,2**)	C ₂₀ H ₃₈ O ₅ Si ₂	—	—	—	—
2	CH ₃	188 bis 190,5	1,4559	49,4**)	C ₂₂ H ₄₄ O ₅ Si ₃	490 (488)	53,0 (54,0)	9,0 (9,0)	18,0 (17,2)
4	CH ₃	193 bis 194	1,4433	43,2**)	C ₂₈ H ₅₆ O ₅ Si ₅	585 (636)	44,8 (49,1)	8,14 (8,8)	22,9 (22,0)
5	CH ₃	206 bis 209	1,4388	38,3**)	C ₂₈ H ₈₂ O ₉ Si ₆	—	—	—	—
1	C ₆ H ₅	nicht destillierbar	—	100***)	C ₄₀ H ₄₆ O ₅ Si ₂	455 (662)	70,6 (72,5)	6,80 (6,84)	9,08 (8,45)

*) In () die berechneten Werte.

**) Nach der fraktionierten Destillation.

***) Als Rückstand.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Polysiloxanen mit endständigen Diketongruppen, das durch ge-

kung. 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-bis-(4-diacetylbutyl)-disiloxan. Sie kann durch Destillation noch weitergereinigt werden. Kp.₁₀-4, 168 bis 170°C, $n_D^{20} = 1,4624$.

Analyse für C₁₇H₃₃O₅Si:

Gefunden ... Si 14,20%;

berechnet ... Si 13,50%.

Beispiel 2

Die Lösung von 10,05 g 1,3-Dihydrogentetramethyldisiloxan in 50 ml Ather wurde mit 25 mg H₂PtCl₆ · 6 H₂O versetzt und in dieses Gemisch innerhalb 3 Stunden die Lösung von 39,5 g Allyldibenzoylmethan in 350 ml Ather getropft. Während des Zutropfens und 75 Stunden im Anschluß hieran wurde das Reaktionsgemisch unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde die Lösung konzentriert und der Rückstand im Wasserstrahlpumpenvakuum vom restlichen Lösungsmittel befreit. Es verblieben 50,0 g, theoretisch 49,6 g, eines schwach nach Ather riechenden gelben Öles.

Analyse für C₄₀O₅Si₂:

Gefunden ... C 72,20%, H 7,04%, Si 7,89%;

berechnet ... C 72,50%, H 6,84%, Si 8,45%.

Beispiele 3 bis 7

Das entsprechende α,ω -Dihydrogensiloxan wurde mit Allylacetylaceton im Molverhältnis 1 : 2 (jeweils etwa 0,1 bzw. 0,2 Mol) nach Zusatz von 2 ml einer 0,01molaren Lösung von H₂PtCl₆ · 6 H₂O in Isopropanol in einem V2A-Autoklav nach dem Aufpressen von 30 atü Stickstoff 20 Stunden auf 160°C erhitzt. Aus diesem Reaktionsgemisch wurden die in der Tabelle aufgeführten Bis- β -diketonsiloxane I durch fraktionierte Destillation als gelbe Flüssigkeiten erhalten.

kennzeichnet, daß man ein α,ω -Dihydrogenpolyorganosiloxan mit mindestens 2 Mol eines α -Allyl- β -diketons in Gegenwart eines Platinkatalysators umsetzt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.